

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-205475

(43)Date of publication of application : 11.09.1986

(51)Int.Cl.

C12J 1/00  
B01D 11/04

(21)Application number : 60-044573

(71)Applicant : NAKANO VINEGAR CO LTD  
MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 08.03.1985

(72)Inventor : MASAI HIROSHI  
FUJIMORI MASAHIRO  
AKI TADANORI  
KANEKO MASATO  
TAMAKI AKIO  
MINAMINO YASUNOBU

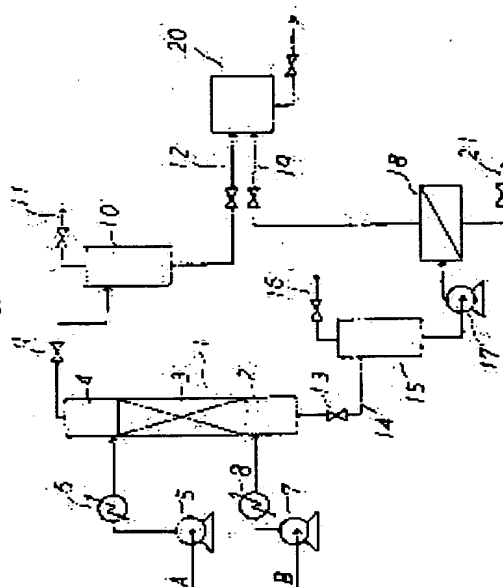
## (54) PRODUCTION OF VINEGAR HAVING HIGH CONCENTRATION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce concentrated vinegar having the taste and flavor of brewed vinegar and desired acetic acid concentration, by treating a vinegar with pressurized carbon dioxide gas, concentrating the extraction residue with a membrane, and mixing the extracted liquid with the concentrated liquid.

**CONSTITUTION:** The vinegar A is pumped to the extraction column 1 under specific temperature and pressure condition, and the liquified carbon dioxide gas B is introduced into the extraction column 1 in the form of high-pressure carbon dioxide gas of critical point or thereabout. The acetic acid component and the flavoring component, etc. are extracted with the high-pressure carbon dioxide gas in the extraction part 3 and the extract is sent through the upper settler 4, decompressed with the pressure-reducing valve 9 and separated into the carbon dioxide gas and the extracted liquid in the extracted liquid separator 10. The extracted liquid is sent to the mixing tank 20. The extraction

residue containing extractable components such as non-volatile acids, amino acids, sugars, etc., is sent through the lower settler 2, decompressed with the pressure-reducing valve 13, deaerated with the deaerator 15 to separate carbon dioxide gas, pressurized with the pump 17, sent to the reverse-osmotic separator 18 and separated into the permeated liquid and the concentrated liquid containing the extractable components in concentrated state. The concentrated liquid is sent to the mixing tank 20 and the permeated liquid is recycled to the fermentation step.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-205475

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月11日

C 12 J 1/00  
B 01 D 11/04

6760-4B  
C-2126-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高濃度食酢の製造方法

⑰ 特 願 昭60-44573

⑱ 出 願 昭60(1985)3月8日

⑲ 発 明 者 正 井 博 司 半田市雁宿町2丁目110番地の4

⑲ 発 明 者 藤 森 正 宏 半田市堀崎町2丁目17番地 コープ野村「半田」2棟304号

⑲ 発 明 者 安 芸 忠 徳 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内

⑲ 発 明 者 金 子 正 人 川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内

⑲ 出 願 人 株式会社 中基酢店 半田市中村町2丁目6番地

⑲ 出 願 人 三菱化工機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

#### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

高濃度食酢の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 下記(イ)～(ハ)の工程を含むことを特徴とする高濃度食酢の製造方法。

(イ) 食酢を高圧二酸化炭素を用いて抽出処理を行う第1工程。

(ロ) 前記第1工程で抽出されなかった抽残液を膜を用いて濃縮する第2工程。

(ハ) 第1工程で得られた抽出液と第2工程で得られた濃縮液を混合し高濃度食酢を得る第3工程。

#### 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野)

本発明は、通常濃度の食酢から輸送費や貯蔵設備が大幅に節減でき、しかも香味の損なわれない高濃度食酢を製造する方法に関する。

従来の技術)

食酢を大別すると、醗酵法で製造した醗造酢と、

有機合成法で製造した酢酸もしくは氷酢酸を水で稀釈し調味料などの添加物を加え調合して作る合成酢とがある。

合成酢の多くは、氷酢酸を適宜水で稀釈するため、任意の酢酸濃度の食酢が得られる利点を有する反面、香味の悪さと近年の天然志向、高級志向の消費者ニーズの高まりから敬遠されるようになった。

一方、醗酵法で製造した醗造酢中の酢酸濃度は、5重量/容量% (以下「%」で示す) 前後のものが主流で、15%程度の高酸度食酢も広く食品工業用として市販、使用されている。

しかしながら、現代の最高水準の醗酵技術を駆使して酢酸醗酵を行わせても、得られる酢酸の最高濃度は約20% (例えば特許第1,212,786号参照) が限度である。

このように、醗造酢の大部分は水であり、この水を効果的に除去し、高濃度食酢を得る方法として、例えば

① 常圧下で100℃以上に加熱した蒸留塔に原料

食酢を導入し塔頂から水を取り出し、塔底の蒸留缶から高濃度食酢を得る蒸留法、

②食酢を凍結し、結晶化した水と濃縮酢を固液分離して濃縮食酢を得る凍結融解法、

③高圧二酸化炭素を用いて希薄酢酸溶液から酢酸を抽出する高圧二酸化炭素抽出法（例えば Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 12, 249 (1982)）などを挙げることができる。

発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、食酢の高濃度化方法として、前記①蒸留法では、水の蒸留に良質のエネルギーが多量に必要であるばかりか、得られる高濃度食酢の品質は褐色に着色し異味、異臭を伴ったもので、食料品には使用することができない。これは、蒸留に際し、100℃以上の温度で操作するため、食酢中の熱に弱い成分が分解したり、香氣成分が散逸するためと考えられる。

また、②凍結融解法では、原料食酢を凍結させるために多量のエネルギーが必要ではあるが、熱による食酢成分の変質がなく、香氣成分の散逸が

するものである。

(イ) 食酢を高圧二酸化炭素を用いて抽出処理を行う第1工程。

(ロ) 前記第1工程で抽出されなかった抽残液を膜を用いて濃縮する第2工程。

(ハ) 第1工程で得られた抽出液と第2工程で得られた濃縮液を混合し高濃度食酢を得る第3工程。

以下、本発明を工程別に詳述する。

(イ) 第1工程

第1工程では、食酢を高圧二酸化炭素によって抽出することにより、該食酢中の酢酸成分および香氣成分を抽出液として抽出するものである。

ここで、高圧二酸化炭素とは、二酸化炭素の臨界温度(31.1℃)と臨界圧力(72.8気圧)近傍の温度、圧力条件にある二酸化炭素のことである。例えば、食酢の場合には、圧力65～300気圧、好ましくは70～140気圧、温度15～40℃、好ましくは20～40℃である。

また、高圧二酸化炭素により食酢を抽出する際の高圧二酸化炭素と原料食酢との流量比は、重量

特開昭61-205475(2)

少ないため、良質の高濃度食酢が得られる。しかしながら、氷晶スラリーの分離が難しいことと、酢酸濃度の上限が約50%程度であり、これ以上の高濃度食酢を製造することは、技術的に不可能である。

更に、③高圧二酸化炭素抽出法は、微妙な呈味と芳醇を有する食料品である食酢に適用することは知られていない。

即ち、食料品としての高濃度食酢に求められる品質は、単に酢酸濃度が高いばかりではなく、それぞれの酸度に応じた香味成分を伴っていないことは商品価値がなく、その点でかかる抽出法で得られるような化学工業で使用される酢酸とは、基本的に要求される品質が異なっている。

本発明の目的は、醸造酢本来の香味を有し、かつ酢酸濃度が任意になる高濃度の食酢を容易に得ることにある。

問題点を解決するための手段)

即ち本発明は、下記(イ)～(ハ)の工程を含むことを特徴とする高濃度食酢の製造方法を提供

比として、通常、10～100、好ましくは1.3～2.0である。

醗酵法などによって得られる低濃度食酢を高圧二酸化炭素に接触させると、食酢成分のうち酢酸、エタノールおよび微量の酢酸エチル、アセトインなどの香氣成分が二酸化炭素によって抽出され、次に系を減圧および/または温度上昇し、好ましくは系を減圧して気体の二酸化炭素と酢酸、香氣成分および(少量の)水に分離する方法によって、酢酸成分および香氣成分が濃縮された抽出液が得られる。このように、高圧二酸化炭素には、食酢中の酢酸および香氣成分が選択的に溶解し、更に少量の水が溶解するという現象が生起する。

また、同時に食酢成分のうち、不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分を含み、水を主成分とする抽残液が得られる。

ここで、第2図の酢酸-水系の相平衡図を用い、第1工程を更に詳細に説明する。

第2図のNで示す曲線は、圧力760mmHg下での酢酸-水系の熱力学的平衡曲線である。曲線

特開昭61-205475(3)

Nから圧力760mmHg下では、酢酸を濃縮するのに、水を蒸留する方法を取らざるを得ないことが分かる。特に醗酵食酢のような酢酸濃度の低い液では、大量の水を蒸留しなければならない、良策ではない。これに対し、第2図Sで示す曲線は、圧力80kg/cm<sup>2</sup>G、温度25℃での二酸化炭素-水-酢酸系の熱力学的平衡関係で、各相から二酸化炭素を排除したときの平衡曲線である。

曲線Sから高圧二酸化炭素を系内に導入し、酢酸成分を二酸化炭素相へ移動することによって、容易に高濃度に濃縮されることが理解できる。

このように高圧二酸化炭素による抽出法が、酢酸濃度の低い食酢の酢酸成分の濃縮に適し、従来法より格段に優れた方法であることが分かる。

#### (ロ) 第2工程

第1工程で得られた抽残液中には、水を主成分とし、第1工程で二酸化炭素相に移動しなかった不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分が含まれており、本工程ではこの抽残液を膜を用いて濃縮する。

などを挙げることができる。

膜分離の操作温度は、通常、5～40℃、好ましくは常温で行い、操作圧力は、通常、2～60kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは30～40kg/cm<sup>2</sup>Gで行う。

#### (ハ) 第3工程

第3工程では、第1工程で得られた抽出液と第2工程で得られた濃縮液とを(必要に応じ水を加えて)混合し、任意の濃度の高濃度食酢を得るのである。かくて第1工程で得られた抽出液は、主として酢酸および香気成分が、第2工程で得られた濃縮液には不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分が含まれており、これらを混合することにより、醗酵法で得られる通常の食酢と同様の組成からなる香味のある高濃度食酢を得ることが可能となる。

以下、本発明を図面を用いて更に詳細に説明する。第1図は、本発明の一実施態様であり、高濃度食酢の製造工程図である。

抽出塔1は、下部セトラ-2と撹拌、充填物などを内部に有する抽出部3と上部セトラ-4とに

かかる抽残液には、前記エキス成分のほか、二酸化炭素が溶解している。従って、このままでは溶解二酸化炭素が膜を透過する際に気化し、膜の処理能を低下させるので、膜分離装置で処理する以前に該抽残液を十分に脱気することが好ましい。

脱気の済んだ抽残液を膜分離装置に通すことによって、不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分が濃縮され、抽残液が濃縮液と透過液に分離される。かかる濃縮液は、高濃度食酢用に次工程である第3工程へ送られ、透過液は再び醗酵工程へ返送されるか、廃棄される。

ここで、膜とは、ある分子は透過させるがある分子は透過させないような選択性のある膜であり、物質の移動の駆動力に圧力差を利用した限外濾過膜、逆浸透膜、電位差を利用した電気透析膜などが挙げられ、かかる膜の材質としてはキュプロファン、再生セルロール、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、芳香族ナイロン、ポリフッ化ビニリデン、ポリベンズイミダゾロン、スルホン化ポリスルホン、スルホン化ポリフェニレンオキシド

より構成されている。

醗酵法などで得られた食酢Aは、ポンプ5、加熱器6を経る間に所定の圧力、温度に調節され、抽出塔1へ送られる。また、液化二酸化炭素Bは、ポンプ7、加熱器8を通る間に臨界点近傍の高圧二酸化炭素となって抽出塔1へ送られる。抽出塔1の抽出部3で食酢Aと高圧二酸化炭素Bとが接触し、食酢成分のうち酢酸成分、香気成分などは、高圧二酸化炭素に抽出され、上部セトラ-4を経てバルブ9に至る。この二酸化炭素相は、バルブ9で減圧され、該二酸化炭素相に溶解していた酢酸成分、香気成分などの抽出液は、気体二酸化炭素と抽出液分離器10において分離される。余剰の気体二酸化炭素は、管11を経て外部に放出されるか、または圧縮機(図示せず)によって再圧縮、液化後系内に再循環される。分離された抽出液は、管12を経て後記する混合槽20へ送られる。抽出部3で高圧二酸化炭素により抽出されなかった不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分を含む抽残液は、下部セトラ-2を経てバ

特開昭61-205475(4)

ルブ13に至る。バルブ13で減圧され、抽残液に溶解していた二酸化炭素は、分離されつつ管14を経て脱気器15に導入され、脱気器15で抽残液は、二酸化炭素を脱気される。分離された二酸化炭素は、管16を経て外部へ放出されるか、または圧縮機（図示せず）によって再圧縮、液化後系内に再循環される。脱気器15で二酸化炭素を分離、除去された抽残液は、ポンプ17によって加圧後、逆浸透膜分離装置18に送られる。逆浸透膜分離装置18で抽残液は、不揮発酸類、アミノ酸類、糖類などのエキス成分が濃縮された濃縮液と、透過液に分離される。濃縮液は、管19を経て混合槽20へ送られる。また、透過液は管21を経て醗酵工程へ再循環される。混合槽20では、抽出液と濃縮液とを適宜混合することにより任意の濃度の高濃縮食酢を得る。

## 作用)

本発明は、高圧二酸化炭素による酢酸成分と香気成分の抽出、膜分離法によるエキス成分の濃縮を巧みに組み合わせることにより、香味のある高

濃度食酢を効率的に得るものである。

## 発明の効果)

以上のように本発明によれば、高濃度食酢を製造するに当たり、従来の蒸留法のように加熱エネルギーを必要としないために省エネルギー的であり、かつその製造が容易である。また、得られる高濃度食酢は、任意の濃度に調整可能であり、かつ香味のある高品質のものを得ることができ、食酢利用分野に極めて広範囲に利用することが可能である。

## 実施例)

以下、実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

## 実施例1

第1図の製造工程図に従い、醗酵法で得られた15%酢酸濃度の食酢を原料酢とし、高濃度食酢を製造した。抽出塔1と逆浸透膜分離装置18の操作条件は、次の通りである。

## 抽出塔1の操作条件

温度：25℃

圧力：80 kg/cm<sup>2</sup>G

高圧二酸化炭素と原料酢との流量比（重量比）：  
16.7

## 逆浸透膜分離装置18の操作条件

膜：ポリスルホン系樹脂製合成高分子複合膜

圧力：40 kg/cm<sup>2</sup>G

温度：25℃

前記操作条件で高濃度食酢を製造したときの高濃度食酢と原料酢の分析値を第1表に示す。

第1表

	酸度 g/100ml	不揮発酸 mg/100ml	全アミノ酸 mg/100ml	全糖 g/100ml
原料酢	15.0	8.6	9.0	0.1
第1工程 抽出液 抽残液	83 0.1	0 10.8	0 11.3	0 0.1
第2工程 濃縮液 透過液	0.1 0.1	43.2 7.3	90.4 2.8	0.8 0.03
第3工程 製品a 製品b 製品c	40 60 80	22.4 11.9 1.7	46.9 24.9 3.5	0.4 0.2 0.03

注) 製品a、b、cは、第1工程の抽出液と第2工程の濃縮液を酸濃度がそれぞれの濃度になるように混合したものである。

第1表から明らかなように、本発明によれば、凍結融解法では不可能とされている酢酸濃度50%以上の高濃度食酢を容易に製造することができる。

次に、原料酢と本実施例で製造した高濃度食酢をそれぞれ5.0%の酢酸濃度に希釈して3点随別試験による官能評価を行った結果を第2表に示す。

第2表

		繰り返し数	正解数
原料酢と製品a	香	20	8
	味	"	7
原料酢と製品b	香	"	8
	味	"	10
原料酢と製品c	香	"	10
	味	"	12*

\* ) 5%の危険率で有意差あり。

第2表から、製品aとbは、官能的に原料酢との鑑別ができない。製品cは、香りの点で原料酢との鑑別はできないが、味の鑑別は可能であった。しかし、製品cに少量の複合アミノ酸とグルコースを添加して呈味の補正を行ったところ、香り、味とも官能的に原料酢と殆ど変わらない食酢が得られた。

#### 使用例

実施例1で使用した原料酢および実施例1で得られた製品bを用いて粉末酢を製造した。その配合処方を下記に示す。

#### 配合処方 (原料酢を使用する粉末酢用)

原料酢 (酢酸濃度 15%)	10 kg
デキストリン	8 kg
無水酢酸ナトリウム	0.5 kg

#### 配合処方 (製品bを使用する粉末酢用)

製品b (酢酸濃度 60%)	5 kg
デキストリン	4 kg
無水酢酸ナトリウム	1 kg

このようにして調合した溶液をそれぞれスプレ

ードライヤー (アンハイドロ社製、Lab 1)を用いて、チャンバー温度 160℃の条件で乾燥したところ、原料酢を使用する粉末酢が約 9.5 kg (酢酸濃度 15.0%) を、製品bを使用する粉末酢が約 7.5 kg (酢酸濃度 37.5%) が得られた。

次に、それぞれの粉末酢を水に溶解して酢酸濃度を 5% 水溶液とした後、官能評価に供したところ、製品bを使用する粉末酢の方が香り、味ともに自然な香味を持ち、明らかに優れていることが分かった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様で高濃度食酢の製造工程図、第2図は酢酸-水系の相平衡図である。

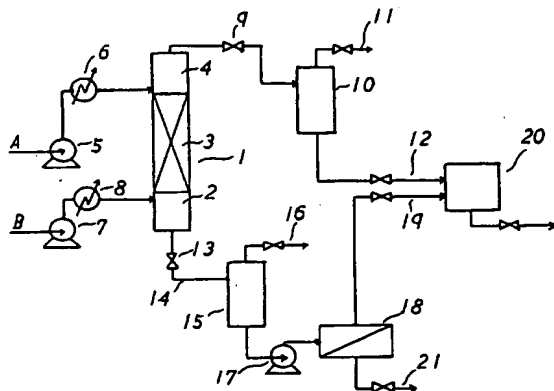
- |         |              |
|---------|--------------|
| 1: 抽出塔  | 10: 分離器      |
| 15: 脱気器 | 18: 逆浸透膜分離装置 |
| 20: 混合槽 |              |

特許出願人 株式会社 中盤酢店

同 三菱化工機株式会社

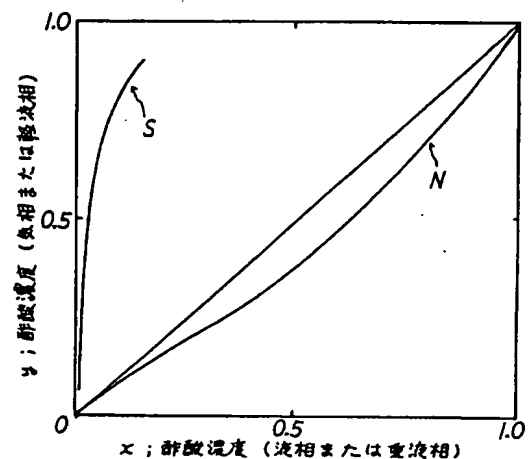
代理人 弁理士 白井重隆

第 1 図



- |         |              |
|---------|--------------|
| 1: 抽出塔  | 10: 分離器      |
| 15: 脱気器 | 18: 逆浸透膜分離装置 |
| 20: 混合槽 |              |

第 2 図



(6)

特開昭61-205475(6)

第1頁の続き

⑦発明者	田 卷	昭 夫	川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製 作所内
⑧発明者	南 野	康 信	川崎市川崎区大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製 作所内